

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-52876

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 7/02	1 0 4		B 3 2 B 7/02	1 0 4
9/00			9/00	A
27/30			27/30	A
	1 0 2			1 0 2
27/36	1 0 2		27/36	1 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-211074

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月9日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 花田 亨

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人

株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 八幡 一雄

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人

株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 五十嵐 聡

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人

株式会社東京研究センター内

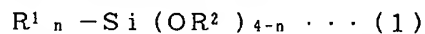
(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 透明導電性積層体

(57) 【要約】

【課題】 耐溶剤性、ガスバリアー性に優れ、しかも透明性、光学等方性、平面性に優れ、層間の密着性が良好なガスバリアー性積層体を提供すること

【解決手段】 透明樹脂基板と、そのいずれかの面に設けられた、金属酸化物層、バリアー層、耐溶剤性を有する保護層、透明導電層の各層からなる透明導電性積層体において、バリアー層がエポキシ基、並びにアミノ基及びイミノ基を有する一般式(1)



で示されるアルコキシシランの(部分)加水分解物、その(部分)縮合物もしくはこれらの混合物またはそれらにより架橋されたポリビニルアルコール系高分子からなり、透明導電性層が保護層上に形成されている。

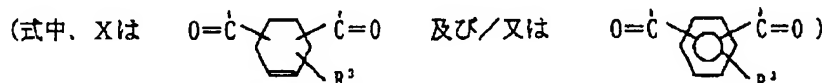
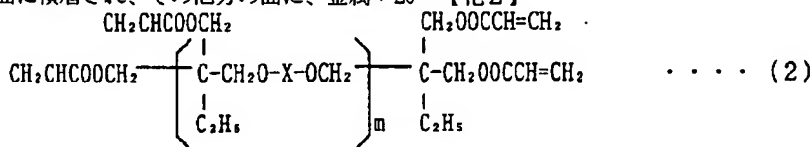
【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明樹脂基板と、その何れかの面に設けられた、金属酸化物層、バリアー層、耐溶剤性を有する保護層、透明導電層の各層とからなる透明導電性積層体において、該バリアー層が、下記一般式(1)

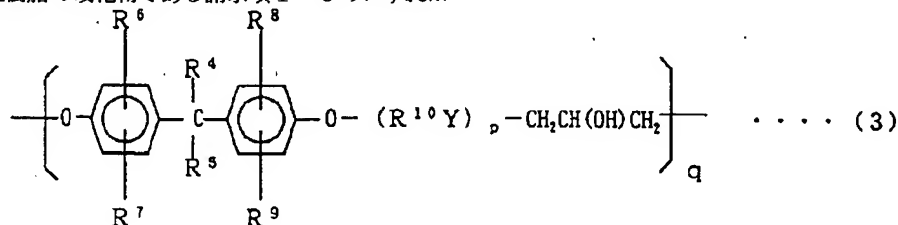


〔ここで、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、又はメタクリロキシ基、アミノ基、エポキシ基およびメルカプト基からなる群から選ばれる1以上の基を有する有機基であり、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基であり、 n は0～2の整数である。〕で示されるアルコキシシランの(部分)加水分解物、その(部分)縮合物もしくはこれらの混合物、または上記一般式(1)で示されるアルコキシシランの(部分)加水分解物、その(部分)縮合物もしくはこれらの混合物により架橋されたポリビニルアルコール系高分子からなる層からなり、透明導電層が保護層上に形成されていることを特徴とする透明導電性積層体。

【請求項2】 前記保護層、透明導電層がこの順で透明樹脂基板の片方の面に積層され、その他方の面に、金属*



(ここで、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはエチル基を示す。 m は平均値として、0.5～2の範囲の数である。)で示されるポリエステル変成アクリレートオリゴマーを固形分率で50重量%以上含有する放射線硬化性樹脂の硬化物である請求項1～6のいずれ*



(ここで R^4 から R^9 は、同一または異なる水素または炭素数1から3のアルキル基、 R^{10} は炭素数2から5のアルキレン基、 Y はエーテル基、エステル基、 p は0から3の整数、 q は20から300の整数をそれぞれ意味する。)で示されるフェノキシ樹脂、フェノキシエーテル樹脂、フェノキシエステル樹脂を多官能イソシアネート化合物で硬化させたフェノキシ樹脂硬化物、フェノキシエーテル樹脂硬化物、フェノキシエステル樹脂硬化物である請求項1～6のいずれか1項記載の透明導電性積

*酸化物層、バリアー層がこの順で積層されている請求項1記載の透明導電性積層体。

【請求項3】 前記金属酸化物層が厚さ2nm～200nmの SiO_x (ただし、 $1.5 \leq x \leq 2$)で表される平均組成のケイ素酸化物からなる請求項1または2項記載の透明導電性積層体。

【請求項4】 前記アルコキシシランが、エポキシ基を有するアルコキシシラン、及びアミノ基及び/またはイミノ基を有するアルコキシシランである請求項1～3のいずれか1項記載の透明導電性積層体。

【請求項5】 前記ポリビニルアルコール系高分子が、シリル基含有ポリビニルアルコール、及び/又はエチレン-ビニルアルコール共重合体である請求項1～4のいずれか1項記載の透明導電性積層体。

【請求項6】 透明樹脂基板が、ポリカーボネート樹脂を主成分とする請求項1～5のいずれか1項記載の透明導電性積層体。

【請求項7】 耐溶剤性を有する保護層が、下記一般式(2)

【化2】



※か1項記載の透明導電性積層体。

【請求項8】 耐溶剤性を有する保護層が、下記一般式(3)

【化3】

★層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐久性、耐溶剤性、ガスバリアー性に優れた透明導電性積層体に関し、更に詳しくは、液晶ディスプレイ(LCD)、タッチパネル、光導電性感光体、面発光体、有機エレクトロルミネッセンス等の透明電極基板に好適な透明導電性積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ペイジャー、携帯電話、電子手帳、携帯情報端末等の携帯して移動できる情報機器が普及し始め、ビジネス或いはライフスタイルの変革期を迎えようとしている。

【0003】これらの情報機器の携帯性を向上させるため、より一層の薄型化・軽量化、耐破損性が求められている。従来、LCD、タッチパネルの透明導電基板として、重く、厚く、割れやすいガラス基板が用いられてきたが、これに代わる材料として、透明樹脂基板が提案されている。しかし、樹脂基板は、耐久性、耐溶剤性、ガスバリアー性等の基本特性がガラス基板より劣っている。

【0004】例えば、透明樹脂基板を、LCD用電極基板として利用しようとした場合、金属酸化物層を設けることにより、ガスバリアー性は付与される。しかし、透明電極パターンニング後のレジスト剥離工程で、アルカリ水溶液にさらされるため金属酸化物層が溶解する問題や、液晶配向膜形成過程で、液晶配向膜の前駆材料をN-メチルピロリドン等の溶剤に溶解した塗工液をコーティングする際に、上記溶剤に透明樹脂基板が、白化、膨潤等の損傷を受ける問題があった。そこで、上記欠点を改善する目的で、耐薬品性、ガスバリアー性を持つ剤を透明樹脂基板上に積層するいくつかの提案がなされている。

【0005】特公平5-52002号公報や特公平5-52003号公報には、高分子フィルムとポリビニルアルコール系高分子系樹脂からなる酸素ガスバリアー層との接着性を改善し、さらには、水蒸気ガスバリアー性を有した透明基板が記載されている。

【0006】しかし、これらは、ポリビニルアルコール系高分子が最外層に積層されているため、耐薬品性が不十分であり、液晶セル製作工程で不都合が生じてしまう。耐薬品性を持たせるために、上記透明基板においては、耐薬品性を有する層をさらに設ける必要がありコストが割高になる。

【0007】特開平2-137922号公報や特開平5-309794号公報等には、透明高分子フィルムにアンカーコート層、そしてガスバリアー層としてエチレン-ビニルアルコール共重合体層、更に耐溶剤層として硬化性樹脂層を順次両面に積層した透明基板が記載されている。しかし、これらは、耐薬品性は満足するものの、ガスバリアー剤の特性から高湿度でのガスバリアー性の低下の問題がある。更に、6層ものコーティングはコストが割高となる。

【0008】さらに、液晶表示素子の透明基板においては、上記耐薬品性、ガスバリアー性に対する要求のほか、特性に関し、下記のような要求または問題がある。

【0009】基板の透明性が低い場合や複屈折がある場合、表示の着色・コントラストの低下等の問題が生じ

る。

【0010】また、平面性が低い場合、液晶層のギャップが均一でなくなる上、液晶配向にもムラが生じたり、基板自体も光学的なムラが発生するために、表示色にムラが生じる。

【0011】さらには、機械的、熱的影響や溶剤に曝された時に、容易にこれらの平面性、透明性、ガスバリアー性が悪化してしまうのでは、軽薄、形状の自由、曲面表示という特徴を生かした実用性が低下し、ペイジャー、携帯電話、電子手帳、ペン入力機器などの外的影響が大きく作用する用途への適応は困難となってしまう。特に機械的影響に対して、この様な特性を維持するためには、特性発現のために積層された各層間の良好な密着性も要求される。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題を解決しようとするものであり、耐溶剤性、ガスバリアー性に優れ、しかも上記のような透明性、光学等方性、平面性に優れ、層間の密着性が良好な透明ガスバリアー性積層体を提供することを目的とし、さらに、積層数を少なくし、製造コストを抑えることを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、金属酸化物層を有する透明樹脂基板のすくなくとも片面の金属酸化物層に接して、特定のアルコキシシランの（部分）加水分解物、その（部分）縮合物若しくはそれらの混合物、またはそれらにより架橋されたポリビニルアルコール系高分子を含むバリアー層を形成した基板のすくなくとも片面にさらに保護層を形成し、その保護層の上に透明導電層を形成した積層フィルムにより達成されることを見出し、本発明を完成した。

【0014】すなわち、本発明は、透明樹脂基板と、その何れかの面に設けられた、金属酸化物層、バリアー層、耐溶剤性を有する保護層、透明導電層の各層とからなる透明導電性積層体において、該バリアー層が、下記一般式（1）

【0015】



〔ここで、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、又はメタクリロキシ基、アミノ基、エポキシ基およびメルカプト基からなる群から選ばれる1以上の基を有する有機基であり、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基であり、 n は0～2の整数である。〕で示されるアルコキシシランの（部分）加水分解物、その（部分）縮合物またはこれらの混合物、または上記一般式（1）で示されるアルコキシシランの（部分）加水分解物、その（部分）縮合物またはこれらの混合物により架橋されたポリビニルアルコール系高分子からなる層からなり、透明導電層が保護層上に形成されていることを特徴とする透明導電性積層体である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0017】本発明の透明樹脂基板を構成する材料としては、透明性、耐熱性が良い透明樹脂であれば特に限定しない。本発明の透明導電性積層体をLCDの電極基板として用いる場合やLCD電極基板と偏光板との間に設置されたタッチパネルの電極基板として用いる場合には、透明樹脂基板は、公知の測定装置を用いて測定した波長590nmにおける複屈折の屈折率の差 Δn と膜厚dとの積 $\Delta n \cdot d$ で表されるリターデーション値が30nm以下、かつ、遅相軸のバラツキが ± 30 度以内の光学等方性を有するもの、さらに好ましくはリターデーションが20nm以下、かつ、遅相軸のバラツキが ± 15 度以内の高度の光学等方性を有するものが良い。このような透明樹脂基板としては、ポリエステル系、ポリカーボネート系、ポリアリレート系、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリルスルホン等のポリスルホン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、セルローストリアセテート等のアセテート系樹脂、各種熱硬化樹脂等のフィルム又はシートであることが好ましい。なかでも、上記透明性、及び光学異方性が少ないという光学特性の観点から、ポリカーボネート樹脂を主成分とする基板がよりふさわしい。透明樹脂基板の厚みは通常、30 μ m～80 μ mとする。

【0018】本発明に用いられる金属酸化物層としては、ケイ素、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛等の透明な絶縁金属酸化物層が挙げられ、これら透明な金属酸化物層は、公知のスパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等により作製される。なかでも、水蒸気バリア層の金属酸化物物としては、透明性、表面平坦性、屈曲性、膜応力、コスト等の点から特にケイ素酸化物が好ましい。

【0019】ケイ素酸化物の組成は、X線光電子分光法、X線マイクロ分光法、オージェ電子分光法、ラザホード後方散乱法などにより分析、決定されるが、可視光線領域での透過率、屈曲性などの面から SiO_x で表した平均組成において、xは1.5 $\leq x \leq 2$ の範囲が好ましい。x値が1.5よりも小さければ屈曲性、透明性が悪くなる。

【0020】金属酸化物層の厚さとしては、2nm～200nmの範囲が好ましい。金属酸化物層の厚みが2nm未満では均一に膜を形成することは困難であり、膜が形成されない部分が発生し、この部分からガスが浸透し、ガスバリア性が悪くなる。一方、200nmよりも厚くなると透明性を欠くだけでなく、屈曲性が悪く、クラックが発生してガスバリア性を損なう。

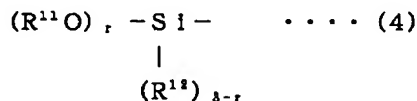
【0021】本発明のバリア層は、成分(a)ポリビニルアルコール系高分子、及び／又は成分(b)アルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物が、成分(c)ポリビニルアルコール

系高分子可溶性溶剤を含有する溶剤に溶解しているコーティング用組成物を塗工して得られる。

【0022】ここで、(a)ポリビニルアルコール系高分子とは、公知の市販のものが適用でき、具体的にはビニルアルコール成分、ビニルアルコール共重合体成分よりなる群から選ばれた少なくとも1種を50mol%以上含有する高分子樹脂が好ましい。なお、このビニルアルコール共重合体としては、ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体、ビニルアルコール-ビニルブチラール共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、あるいは分子内にシリル基を有するポリビニルアルコール系高分子等が挙げられる。なかでも、耐溶剤性、密着性の点で、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ならびに分子内にシリル基を有するポリビニルアルコール系高分子が好ましい。ここで、エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン共重合比は50mol%以下であるものが好適である。エチレンの共重合比が50mol%を越えると硬化させたときに、満足されるガスバリア性が得られない。また、分子内にシリル基を有するポリビニルアルコール系高分子とは、下式(4)で表される反応性のシリル基を有するものである。

【0023】

【化5】



ここに R^{11} は水素または炭素数1～10のアルキル基、アシル基、またはアルカリ金属、アルカリ土類金属を表し、 R^{12} は炭素数1～10のアルキル基を表し、rは1～3の整数を表す。

【0024】シリル基の含量は好ましくは5mol%以下、より好ましくは1mol%以下が好ましい。シリル基の含量が多くなると、コーティング用組成物が増粘、ゲル化しやすい傾向となり好ましくない。

【0025】本発明において用いられる分子内にシリル基を含有するポリビニルアルコール系高分子に関し、分子内とは重合体の末端をも含むものであり、シリル基とポリビニルアルコール系高分子とが加水分解性でない結合によってポリビニルアルコール系高分子と結合していれば、その位置、分布状態等に特に制限はない。

【0026】本発明において用いられるポリビニルアルコール系高分子の重合度、ケン化度に特に制限はないが、好ましくは平均重合度100～5000、ケン化度70%以上が良い。重合度が低すぎると、密着性が低下して、コーティング膜がもろくなり、逆に高すぎると粘度が高くなり過ぎて、塗工性が悪化する。また、ケン化度が低すぎると十分なガスバリア性が得られない。

【0027】成分(b)アルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物を与えるアルコキシシランとしては、一般式(1)

50

チルトリプロボキシシラン、(3, 4-エボキシシクロ
 ヘキシル) エチルトリプトキシシラン、(3, 4-エボ
 キシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、
 (3, 4-エボキシシクロヘキシル) プロピルトリエト
 キシシラン、(3, 4-エボキシシクロヘキシル) プロ
 ピルトリプロボキシシラン、(3, 4-エボキシシクロ
 ヘキシル) プロピルトリプトキシシラン、(3, 4-エ
 ボキシシクロヘキシル) ブチルトリメトキシシラン、
 (3, 4-エボキシシクロヘキシル) ブチルトリエトキ
 シシラン、(3, 4-エボキシシクロヘキシル) ブチル
 トリプロボキシシラン、(3, 4-エボキシシクロヘキ
 シル) ブチルトリプトキシシラン、アミノメチルトリエ
 トキシシラン、2-アミノエチルトリメトキシシラン、
 2-アミノエチルトリエトキシシラン、2-アミノエチ
 ルトリプロボキシシラン、2-アミノエチルトリプトキ
 シシラン、N-アミノエチルトリメトキシシラン、N-
 アミノエチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピル
 トリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシ
 シラン、3-アミノプロピルトリプロボキシシラン、3-
 アミノプロピルトリプトキシシラン、2-アミノプロ
 ピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエト
 キシシラン、2-アミノプロピルトリプロボキシシラ
 ン、2-アミノプロピルトリプトキシシラン、N-アミ
 ノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノプロピルト
 リエトキシシラン、N-アミノプロピルトリプロボキシ
 シラン、N-アミノプロピルトリプトキシシラン、N-
 アミノメチルアミノエチルトリメトキシシラン、N-ア
 ミノメチルアミノメチルトリプロボキシシラン、N-ア
 ミノメチル-2-アミノエチルトリメトキシシラン、N-
 アミノメチル-2-アミノエチルトリエトキシシラ
 ン、N-アミノメチル-2-アミノエチルトリプロボキ
 シシラン、N-アミノメチル-3-アミノプロピルトリ
 メトキシシラン、N-アミノメチル-3-アミノプロピ
 ルトリエトキシシラン、N-アミノメチル-3-アミノ
 プロピルトリプロボキシシラン、N-アミノメチル-2-
 アミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノメチ
 ル-2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-アミ
 ノメチル-2-アミノプロピルトリプロボキシシラン、
 N-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノプロ
 ピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-
 2-アミノエチルトリメトキシシラン、N-(2-ア
 ミノエチル)-2-アミノエチルトリエトキシシラン、
 N-(2-アミノエチル)-2-アミノエチルトリプロ
 ボキシシラン、N-(2-アミノエチル)-N-アミノ
 エチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-
 N-アミノエチルトリエトキシシラン、N-(2-ア
 ミノエチル)-N-アミノエチルトリプロボキシシラ
 ン、N-(2-アミノエチル)-2-アミノエチルトリ
 メトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-2-アミ
 ノエチルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチ

ル) - 2-アミノエチルトリアプロポキシシラン、N-(2-アミノエチル) - 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル) - 3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル) - 3-アミノプロピルトリアプロポキシシラン、N-(3-アミノエチル) - 2-アミノエチルトリメトキシシラン、N-(3-アミノエチル) - 2-アミノエチルトリエトキシシラン、N-(3-アミノエチル) - 2-アミノエチルトリアプロポキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル) - 3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ジエチレンドリアミンプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらの化合物は単独で又は2種以上を併せて用いることができる。

【0030】就中、得られる塗膜のガスバリアー性、耐久性の点でテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシランが好ましい。

【0031】また、得られる塗膜の耐溶剤性、透明樹脂基板との密着性がさらに改善されるという点で、アルコキシシランとしてエポキシ基を有するアルコキシシラン、とアミノ基を有するアルコキシシランを併用することがより好ましい。ここで、特に好ましいエポキシ基を有するアルコキシシランは、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランである。また、特に好ましいアミノ基及び/またはイミノ基を有するアルコキシシランは3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル) - 3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル) - 3-アミノプロピルメチルジメトキシシランである。これらの化合物は単独で又は2種以上を併せて用いることができる。

【0032】アルコキシシランの(部分)加水分解物及びその部分縮合物は、該アルコキシシランの一部または全部が加水分解したもの、該加水分解物の一部又は全部が縮合反応した縮合物、及び該縮合物と加水分解していない原料のアルコキシシランとが縮合したものであり、これらはいわゆるゾルゲル反応させることにより得られるものである。

【0033】該アルコキシシランの使用に際しては、そのまま成分として添加することもできるし、あらかじめ加水分解を行った後、該アルコキシシランの(部分)加水分解物及びその部分縮合物を添加して使用することも可能である。

【0034】また加水分解に際しては通常の方法、例えば塩酸等の無機酸、酢酸等の有機酸またはカセイソーダのようなアルカリによってあるいは水のみを用いて加水分解する方法を利用することができる。また、加水分解

を均一に行う目的でアルコキシシランと該アルコキシシラン可溶性溶剤を混合した後、加水分解を行うことも可能である。目的に応じて、加水分解に際しては冷却または加熱することも可能である。また、加水分解後、反応で生成したアルコール等を加熱及び/または減圧下に適当量除去して使用することも可能であるし、その後に適当な溶媒を添加することも可能である。

【0035】また、必要に応じて硬化触媒を添加することも可能である。硬化触媒としては例えば、アルミニウムアセチルアセトナート、アルミニウムエチルアセトアセテートビスアセチルアセトナート、アルミニウムビスアセトアセテートアセチルアセトナート、アルミニウムジ-n-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-i-プロポキシドモノメチルアセトアセテート等のアルミニウムキレート化合物、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、ギ酸カリウム等のカルボン酸のアルカリ金属塩、ジメチルアミンアセテート、エタノールアセトエート、ジメチルアニリンホルメート等のアミンカルボキシレート、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、酢酸テトラメチルアンモニウム、酢酸ベンジルトリメチルアンモニウムのような第四級アンモニウム塩、オクタン酸スズのような金属カルボン酸塩、及びトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ピリジンのようなアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセンが用いられる。これらの化合物は単独で又は2種以上を併せて用いることができる。

【0036】上記成分(c)の溶剤は、ポリビニルアルコール系高分子可溶性溶剤を含有する溶剤である。ここで、ポリビニルアルコール系高分子可溶性溶剤としては、水、ジメチルイミダゾリン等が挙げられる。また、ポリビニルアルコール系高分子としてエチレン-ビニルアルコール共重合体を用いる場合は、この可溶性溶剤としては、水/プロパノールの混合溶媒が挙げられる。水とプロパノールの混合比率は重量比で水/プロパノール=3/7~7/3が好ましい。また、併用可能な溶媒として、ポリビニルアルコール系高分子可溶性溶剤と均一に混合し、さらに成分(a)、及び/又は成分(b)が均一に溶解可能であれば使用でき、アルコール系、セロソルブ系、ケトン系、アミド系等が挙げられる。これらの併用可能な溶媒の中で、特にブタノール等のアルコール系、1-メトキシ-2-プロパノール等のセロソルブ系、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒は、バリアー層の平滑性を良好にするために好適に用いられる。これら併用可能な溶媒は、1種のみならず、2種以上混合して用いることも可能である。

【0037】成分(a)~(c)は各々次のような割合で用いるのが好ましい。即ち成分(a)と成分(b)の重量比(a)/(b)が9/1~1/9の範囲で用いる。ここで成分(b)は $R^{1-n}-SiO_{(4-n)/2}$ による重量基準である。(a)/(b)が9/1を超えると耐水

性、耐薬品性に劣る傾向となり、逆に1/9未満ではコーティング用組成物の保存安定性が悪化する傾向となる。(a)/(b)の、より好ましい範囲は4/1~1/4である。

【0038】また、成分(a)として、シリル基含有ポリビニルアルコールを、成分(b)としてエポキシ基を有するアルコキシシラン、及びアミノ基および/またはイミノ基を有するアルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物を用いる場合、重量比(a)/(b)は、2/1~0/1の範囲で用いることができる。さらに、成分(a)としてエチレンビニルアルコール共重合体、成分(b)としてエポキシ基を有するアルコキシシラン、およびアミノ基および/またはイミノ基を有するアルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物を用いる場合、重量比(a)/(b)は、9/1~0/1の範囲で用いることができる。ここで、エポキシ基を有するアルコキシシラン、およびアミノ基および/またはイミノ基を有するアルコキシシランの(部分)加水分解物、その部分縮合物またはこれらの混合物を用いる場合、(エポキシ)基/(アミノ基とイミノ基の総和)の配合比率は、得られる塗膜の性能に影響し、モル当量換算で6/1~1/6のときに密着性、耐熱性、耐薬品性、耐水性、耐久性に優れるコーティング膜が得られる。エポキシ基またはアミノ基のどちらかの成分が他方に対して過剰になり、上記範囲からはずれるにともないコーティング膜の性能が低下する。

【0039】アミノ基及び/またはイミノ基は、エポキシ基を有するアルコキシシランの加水分解物の縮合触媒であり、同時にエポキシ基と反応するため、アルコキシシランの加水分解物にアミノ基及び/またはイミノ基を有するアルコキシシランを加えると反応が急速に起こり、コーティング用組成物がゲル化しやすくなる。そのためアミノ基及び/またはイミノ基を有するアルコキシシランを使用する場合は、カルボン酸を用いて弱酸性の有機酸塩としポットライフを調整することが好ましい。ここでカルボン酸とは、例として蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等が挙げられるが、その酸性度、揮発性からみて酢酸が最も好ましい。

【0040】また、カルボン酸の添加量は成分(b)のアミノ基およびイミノ基の総和1モルあたり0.1~1.0モル量の範囲、好ましくは0.5~5.0モルの範囲であり、この量が0.5モルよりも少ないと、これから調整されるコーティング用組成物のポットライフが短くなりゲル化しやすくなる。一方1.0モル量より多いとコーティング用組成物の硬化が不十分となる。

【0041】さらに成分(c)は、成分(a)、及び/または(b)の合計固形分量100重量部に対し、200重量部以上、99900重量部以下の範囲が好ましく用いられる。200重量部未満では組成物の保存安定性が

悪化し、一方99900重量部を越えると組成物自体の保存安定性は良好化するが、組成物中の固形分が少なくなり、コーティングに供して得られる塗工膜の膜厚が制限される。

【0042】また、添加剤としては、表面平滑性を改良する目的で各種界面活性剤が使用可能であり、例としてはシリコン系化合物、フッ素系界面活性剤、有機界面活性剤などが使用できる。さらに改質剤として、前記コーティング用組成物と相溶性のある各種エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂、コロイダルシリカ等を添加してもよい。このような成分(a)、(b)および(c)以外の添加成分は本発明の硬化樹脂層の特性、例えば、耐熱性、耐候性、耐水性、耐久性、密着性、あるいは耐薬品性など、本発明の積層フィルムが適用される用途に応じて種々の実用特性を改良しうるものである。

【0043】本発明において、バリア層を与えるコーティング用組成物は、透明高分子フィルムの少なくとも片面に金属酸化物層を有する場合には、少なくとも該金属酸化物層に接するように積層される。その方法としてはディップコート、スプレーコート、フローコート、ロールコート、バーコート、スピンコート等通常使われている塗布方法が用いられる。バリア性を有するバリア層の膜厚としては0.01から100 μ mが好ましい。100 μ mを超えると膜の硬化に時間がかかり経済的に好ましくない。

【0044】塗布された高分子フィルムは、通常常温から該フィルムの熱変形温度以下の温度下で溶媒を蒸発除去する。次いで50から150 $^{\circ}$ Cの温度で1分間以上加熱硬化する。この工程でバリア層は硬化し、バリア層を与えるコーティング組成物が前記一般式(1)のアルコキシシランの(部分)加水分解物、その(部分)縮合物またはこれらの混合物およびポリビニルアルコール系高分子を含む場合、アルコキシシランの(部分)加水分解物、その(部分)縮合物またはこれらの混合物により架橋されたポリビニルアルコール系高分子の硬化皮膜であらうバリア層が形成される。

【0045】このバリア層は、特に金属酸化物層としてSiO_x(1.5 \leq x \leq 2)薄膜が設けられた基材の表面に良好に密着するが、必要に応じて、金属酸化物の表面を、コロナ処理、アンカーコート処理等の表面改質を行い、層間の密着性をさらに向上させることが可能である。

【0046】本発明において、耐溶剤性を有する保護層は透明導電層と基板との接着性を十分考慮して選択する必要がある。このような保護層としては、放射線硬化型樹脂や熱硬化型樹脂が挙げられる。放射線硬化型樹脂とは、紫外線又は電子線等の放射線を照射することにより硬化する樹脂をしめす。例えば、分子あるいは単位構造内にアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基等の不飽和二重結合を含む樹脂を挙げることができる。中で

(8)

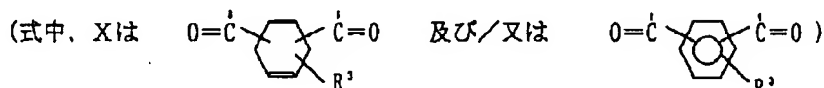
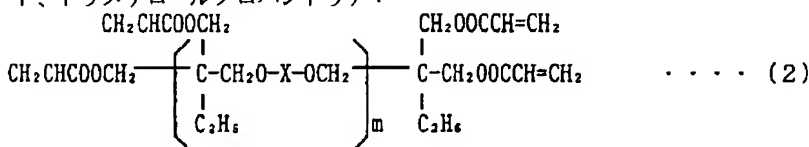
特開平10-52876

13

14

も反応性の点から、アクリロイル基を含む樹脂が好ましい。

【0047】これらの放射線硬化型樹脂は、単一組成でも、数種の混合組成でも構わないが、耐溶剤性の点から分子或いは単位構造内に2個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート成分が樹脂成分中に含まれることが好ましい。かかる多官能アクリレート成分としては、例えばジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリア*



【0050】ここで、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはエチル基を示す。 m は平均値として、0.5~2の範囲の数である。

【0051】これらの放射線硬化型樹脂組成物は、これに必要に応じて光開始剤、および重合禁止剤、レベリング剤、紫外線吸収剤等の各種添加剤、熱可塑性樹脂、可塑性等の改質剤を添加して塗工液とする。塗工液の濃度、粘度調整のため必要に応じて適当な有機溶剤で希釈する。該塗工液を公知の塗工法、例えば、ディップコート、スプレーコート、フローコート、ロールコート、バーコート、スピンコート等で、基板上またはバリアー性を有するバリアー層上に塗工し、必要に応じて予備乾燥を行った後、放射線照射により硬化させる。

【0052】紫外線照射で硬化させる場合、光開始剤は必須成分である。かかる開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1, 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン系化合物；ベンゾイン、ベンジル※40

*クリレート等のアクリレートモノマーやポリエステル変成もしくはウレタン変成の多官能アクリレートオリゴマーが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0048】これらのなかでも、透明導電膜の機械的特性、耐アルカリ水溶液性の点から、ポリエステル変成アクリレートオリゴマーが好ましく、特に下記一般式(2)で表される化合物を固形分比で50重量%以上含有する放射線硬化型樹脂が好ましい。

【0049】

【化7】

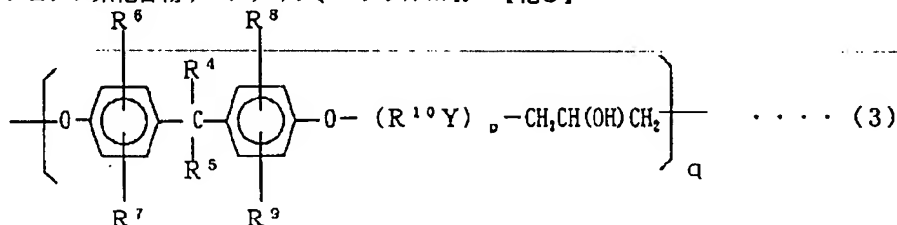
※ジメチルケタール等のベンズイン系化合物；チオキサゾン、2, 4-ジクロロチオキサゾン等のチオキサゾン系化合物等が挙げられる。

【0053】又、より硬化性を向上させるためには、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミン安息香酸エチル等の公知の光開始剤を適量添加することも効果的である。放射線硬化型樹脂組成物の保護層の膜厚は、2~8 μm が好ましく、特に2~6 μm が好ましい。2 μm 未満では、耐溶剤性が不十分であり、又8 μm を超えると、硬化収縮に伴うカールが発生するため共に好ましくない。

【0054】熱硬化型樹脂としては、エポキシ樹脂やイソシアネート架橋ウレタン樹脂等が代表的であり、なかでも、下記一般式(3)で示されるフェノキシ樹脂、フェノキシエーテル樹脂、フェノキシエステル樹脂を多官能イソシアネート化合物で硬化させたフェノキシ樹脂硬化物、フェノキシエーテル樹脂硬化物、フェノキシエステル樹脂硬化物が好ましい。

【0055】

【化8】



【0056】ここで R^4 から R^9 は、同一または異なる水素または炭素数1から3のアルキル基、 R^{10} は炭素数2から5のアルキレン基、Yはエーテル基、エステル

★基、 p は0から3の整数、 q は20から300の整数をそれぞれ意味する。

★50 【0057】該熱硬化型樹脂の保護層の膜厚については

特に限定するものではないが、 $3\mu\text{m}$ よりも低い場合には耐溶剤性が不十分である。また、膜厚の上限は製膜性と経済性、耐溶剤性のバランスで決定される。好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下が良い。

【0058】これらの熱硬化型樹脂組成物は、これに必要に応じて反応性希釈剤、微粒子、レベリング剤等の各種添加剤、熱可塑性樹脂、可塑剤等の改質剤を添加して塗工液とする。塗工液の濃度、粘度調整のため必要に応じて適当な有機溶剤で希釈する。該塗工液を公知の塗工法、例えば、ディップコート、スプレーコート、フローコート、ロールコート、バーコート、スピンコート等で、基板上またはバリアー性を有するバリアー層上に塗工し、 120°C 以上の温度で3分以上、より好ましくは 130°C 以上の温度で5分以上の熱処理により硬化させる。

【0059】本発明の透明導電層としては、透明性、導電性、機械的特性の点から、金属酸化物膜が好ましい。例えば、不純物としてスズ、テルル、カドミウム、モリブデン、タングステン、フッ素等を添加した酸化インジウム、酸化カドミウム及び酸化スズ、不純物としてアルミニウムを添加した酸化亜鉛、酸化チタン等の金属酸化物薄膜層が挙げられる。中でも酸化スズを2～15重量%含有した酸化インジウム(ITO)の薄膜層が、透明性、導電性が優れており、好ましく用いられる。

【0060】透明導電層の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、イオンプレーティング法等の方法が挙げられる。

【0061】透明導電層の膜厚は、 $15\sim 180\text{nm}$ が好ましい。 15nm 未満では、不連続な膜となり導電性が不十分となる。一方、 180nm を超えると透明性が低下したり、耐屈曲性が悪くなる。

【0062】本発明の透明導電積層体において、耐溶剤性を有する保護層を透明樹脂基板の両面に積層したり、該保護層を片面に設け、その他方の面に、金属酸化物層、バリアー層を設けることができる。また、透明導電層は何れか一方の耐溶剤性を有する保護層の表面に積層形成するとよい。

【0063】本発明の透明導電性積層体の好ましい層構成としては、①透明樹脂基板の一方の面上に、金属酸化物層、バリアー層がこの順で積層され、他方の面に耐溶剤性を有する保護層、透明導電層がこの順で積層された構成、②透明樹脂基板の一方の面上に、金属酸化物層、バリアー層、耐溶剤性を有する保護層がこの順で積層され、他方の面に耐溶剤性を有する保護層、透明導電層がこの順で積層された構成、③透明樹脂基板の一方の面上に、金属酸化物層、バリアー層、耐溶剤性を有する保護層、透明導電性層がこの順で積層され、他方の面に耐溶剤性を有する保護層が積層された構成、④透明樹脂基板の一方の面上に、金属酸化物層、バリアー層、耐溶剤性を有する保護層、透明導電層がこの順で積層され、他方

の面に耐溶剤性を有する保護層、透明導電層がこの順で積層された構成、⑤透明樹脂基板の一方の面上に、金属酸化物層、バリアー層、耐溶剤性を有する保護層、透明導電層がこの順で積層され、他方の面に金属酸化物層、バリアー層がこの順で積層された構成、⑥透明樹脂基板の両方の面上に、金属酸化物層、バリアー層、耐溶剤性を有する保護層がこの順で積層され、どちらか一方の保護層上に透明導電層が積層された構成、⑦透明樹脂基板の両方の面上に、金属酸化物層、バリアー層、耐溶剤性を有する保護層、透明導電層がこの順で積層された構成が挙げられる。

【0064】また、シランカップリング剤の添加やプライマーとなる接着層やコロナ処理を用いて、各層間ならびに基板と各層の接着信頼性を向上させることも可能である。

【0065】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中における各種の測定を下記のとおり行った。

【0066】透明性：通常の分光光度計を用い波長 550nm の平行光線の光線透過率を測定した。また、日本電色製COH-300Aを用いてヘイズ値($\Delta H\%$)を測定した。

光学等方性：日本分光製の多波長複屈折率測定装置M-150を用い、波長 590nm の光に対するリタデーション値を測定した。

耐溶剤性①： 25°C の3.0%NaOH水溶液に10分間浸漬し、流水にて十分洗浄を行った後、乾燥させ、外観を目視して観察した。

耐溶剤性②： 25°C の5.0%HCl水溶液に10分間浸漬し、流水にて十分洗浄を行った後、乾燥させ、外観を目視して観察した。

耐溶剤性③： 80°C のN-メチルピロリドンに透明導電層の上に数滴滴下し5分間放置して、流水にて十分洗浄を行った後、外観を目視にて観察した。

【0067】ガスバリアー性：ガスバリアー性は透明導電層を設けない状態で、評価した。酸素透過度は、モダンコントロール(MOC CON)社製オキシトラン2/20MLを用いて、 30°C 、50%RHの低湿度環境下と、 30°C 、90%RHの高湿度環境下で測定した。

又、水蒸気透過度は、MOC CON社製パーマトランW1Aを用いて、 40°C 、90%RH雰囲気下における水蒸気透過性を測定した。

密着性：JIS K5400 8.5.2基盤目テープ法に準拠して塗膜の密着性を評価した。

耐屈曲性：透明導電層が内側になるように、直径 10mm のガラス管の周囲に沿わせて変形させ1分間保持した後元に戻し、透明導電層のクラックを観察する。長さ5

mm以上のクラックがある場合を不良とする。

【0068】[実施例1]厚さ100 μ mのポリカーボネートフィルムのロールを、真空蒸着装置の所定位置にセットした後1.3mPaの圧力まで排気した。SiとSiO₂の混合物よりなる蒸着材料を電子ビーム加熱により蒸発させ、ポリカーボネートフィルムの片面に、厚さ20nmのSiO_x膜(xの値は約1.7)を形成した。

【0069】次に、本発明のバリア層を与えるコーティング用組成物Aを調製し、SiO_xが積層されたポリカーボネートフィルムのSiO_x層の上にコーティング用組成物Aをマイクログラビア方式により塗工し、130℃、3分間加熱乾燥し、厚さ2 μ mのバリア層を形成した。ここで、コーティング用組成物Aの調製にあたっては、ポリビニルアルコール系高分子(日本合成化学(株)製、ゴーセノールNM-11Q、(a))5部と蒸留水95部からなる溶液に、テトラメトキシシラン(b)6.3部を混合して溶液が均一になってから、40%水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム水溶液を0.5部を添加し、24時間熟成を行った。コーティング組成物Aにおいては、(a)/(b)=2/1であった。

【0070】さらに、本発明の耐溶剤性を有する保護層を与えるコーティング用組成物Bを調整し、ポリカーボネートフィルムのSiO_x層及びバリア層を形成した積層体の両面に、コーティング用組成物Bをマイクログラビア方式により塗工し、50℃で1分間予備乾燥し、次に160W/cm²の高圧水銀ランプを用いて、積算光量800mJ/cm²の条件で紫外線を照射して塗工膜を硬化させることにより、厚さ4 μ mの保護層を形成した。ここで、コーティング用組成物Bの調整にあたっては、トリメチロールプロパントリアクリレート(東亜合成化学(株)製、アロニックスM-309)100部、光開始剤1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバガイギー社製、イルガキュア-184)7部及びレベリング剤としてシリコンオイル(東レ・ダウコーニング社製、SH28PA)0.02部を混合した後、1-メトキシ-2-プロパノール及びメタノールで固形分35wt%にした。

【0071】次に、この様にして得られたポリカーボネートフィルムを基板とする積層体のロールを、スパッタリング装置にセットした後1.3mPaの圧力まで排気した。引き続きAr・O₂混合ガス(O₂濃度1.4vol%)を導入し、圧力が0.27Paになるように調整した。ITOターゲット(SnO₂濃度5wt%)を用い、投入電力密度1W/cm²の条件でDCスパッタリングを行い、ポリカーボネートフィルムに接する耐溶剤性を有する保護層上に、厚さ130nmのITO膜からなる透明導電層を設けることにより透明導電性積層体を得た。得られた透明導電積層体の評価結果を表1に

示す。

【0072】[実施例2]バリア層を与えるコーティング用組成物Aに変えてコーティング用組成物Cを用い、耐溶剤性を有する保護層をポリカーボネートフィルムのSiO_x層及びバリア層を形成した面と反対の面にのみ積層する以外は実施例1と同様にして透明導電性積層体を得た。得られた結果を表1に示す。ここで、コーティング用組成物Cの調整にあたっては、エチレンビニルアルコール共重合体(クラレ(株)製エバールF(エチレン共重合比32%)、(a))100部を、水720部、n-プロパノール1080部、n-ブタノール100部の混合溶液に加熱溶解させ均一溶液にしこれを室温まで放冷した後、これにレベリング剤として東レダウコーニング社製SH30PAを0.1部、酢酸62.4部を加え、その後、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(b)85.8部を加え10分間攪拌し、更にこの溶液に3-アミノプロピルトリメトキシシラン(b)62.4部を加えて3時間攪拌した。コーティング組成物Cにおいては(a)/(b)=1/1であり、(エポキシ)基/(アミノ基とイミノ基の総和)=1/1であった。

【0073】[実施例3]バリア層を与えるコーティング用組成物Cに変えてコーティング用組成物Dを用いる以外は、実施例2と同様にして透明導電性積層体を得た。得られた結果を表1に示す。ここで、コーティング用組成物Dの調整にあたっては、シリル基含有ポリビニルアルコール系高分子(クラレ製R1130(シリル基含有率1%未満))100部、水1300部、n-プロパノール600部の混合溶液に加熱溶解させ均一溶液にしこれを室温まで放冷した後、これにレベリング剤として東レダウコーニング社製SH30PAを0.1部、酢酸124.8部を加え、その後、3-アミノプロピルトリメトキシシラン124.8部を加え3時間攪拌し、更にこの溶液に2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン171.6部を加えて3時間攪拌した。コーティング組成物Dにおいては、(a)/(b)=1/2であり、(エポキシ)基/(アミノ基とイミノ基の総和)=1/1であった。

【0074】[実施例4]耐溶剤性を有する保護層を与えるコーティング用組成物Bに変えてコーティング用組成物Eを用い、80℃5分及び130℃5分熱処理して5 μ mの保護層を形成した以外は、実施例2と同様にして透明導電性積層体を得た。得られた結果を表1に示す。ここで、コーティング用組成物Eの調整にあたっては、フェノキシエステル樹脂としてユニオンカーバイドコーポレーション製のPKHM-30を20部とメチルエチルケトン40部と2-エトキシエチルアセテート20部を混合した物に、更に多官能イソシアネートとして日本ポリウレタン(株)製のコロネートLを20部混合した。

【0075】【実施例5】バリアー層を与えるコーティング用組成物Cに変えてコーティング用組成物Fを用いる以外は、実施例2と同様にして透明導電性積層体を得た。得られた結果を表1に示す。ここで、コーティング用組成物Fの調整にあたっては、水1300部、n-プロパノール650部の混合溶液に、レベリング剤として東レダウコーニング社製SH30PAを0.2部、酢酸230部を加え、その後、3-アミノプロピルトリメトキシシラン233部を加え3時間攪拌し、更にこの溶液に2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン640部を加えて24時間攪拌した。なお、コーティング組成物Fにおいて、(エポキシ)基/*

* (アミノ基とイミノ基の総和) = 2/1であった。

【0076】【比較例1】バリアー層を積層しない以外は、実施例2と同様にして透明導電性積層体を得た。得られた結果を表1に示す。

【0077】【比較例2】バリアー層に変えて、ポリビニルアルコール系高分子(日本合成化学(株)製、ゴーセノールNM-11Q)を2 μ mを積層した以外は、実施例1と同様にして透明導電性積層体を得た。得られた結果を表1に示す。

【0078】

【表1】

評価結果	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
透明性(%, $\Delta H\%$)	85, 0.3	86, 0.2	86, 0.3	86, 0.2	89, 0.4	89, 0.3	88, 0.2
光学等方性(nm)	8	9	8	7	8	9	10
耐アルカリ性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	SiO ₂ 剥離	外観悪化
耐酸性	"	"	"	"	"	異常なし	外観悪化
耐NMP性	"	"	"	"	"	外観悪化	外観悪化
水蒸気透過度(g/m ² /day)	3.5	0.9	2.5	0.9	0.6	5.8	5.8
酸素透過度(cc/m ² ·atm·day) : 50%RH	0.12	0.10	0.15	0.12	0.08	50.2	0.05
酸素透過度(cc/m ² ·atm·day) : 90%RH	5.2	0.5	4.9	0.5	0.6	52.0	7.2
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	PVA剥離
耐屈曲性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	クラック発生

【0079】

【発明の効果】本発明は耐溶剤性、ガスバリアー性に優※

※れ、しかも透明性、光学等方性、平面性に優れ、層間の密着性が良好なガスバリアー性積層体を提供する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C23C 14/08

識別記号 庁内整理番号

F I
C23C 14/08

技術表示箇所

D

PAT-NO: JP410052876A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10052876 A
TITLE: TRANSPARENT CONDUCTIVE
LAMINATE
PUBN-DATE: February 24, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HANADA, TORU	
HACHIMAN, KAZUO	
IGARASHI, SATOSHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TEIJIN LTD	N/A

APPL-NO: JP08211074

APPL-DATE: August 9, 1996

INT-CL (IPC): B32B007/02 , B32B009/00 ,
B32B027/30 , B32B027/30 ,
B32B027/36 , C23C014/08

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve solvent resistance, optical isotropy and adhesive properties between layers by forming a protective layer on a transparent resin board having a metal

oxide layer having a barrier layer represented by a formula and formed in contact with the metal oxide layer, and forming a transparent conductive layer on the protective layer.

SOLUTION: A barrier layer is a layer made of (partial) hydrolyzate of alkoxysilane represented by the formula (where R1 is an organic group having one or more groups selected from the group consisting of an 1-4C alkyl group, vinyl group or methacryloxy group, amino group, epoxy group and mercapto group, R2 is an 1-4C alkyl group, and n is integer of 0 to 2), its (partial) condensate or their mixture, a (partial) hydrolyzate of alkoxysilane represented by the formula, or a polyvinyl alcohol polymer crosslinked by its (partial) condensate or their mixture. As the metal oxide layer, a transparent insulating metal oxide layer of silicon, aluminum or magnesium is used. As the protective layer, a radiation curable resin or thermosetting resin is used. As the transparent conductive layer, metal oxides are preferable.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.